

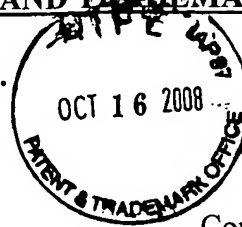
IFW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of: **Shinji TOKUNAGA et al.**

Art Unit: 1796

Application Number: **10/568,393**



Examiner: **Rip A. Lee**

Filed: **July 10, 2006**

Confirmation Number: **1032**

For: **SILICA-LOADED GRANULAR RUBBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**

Attorney Docket Number: **062072**

Customer Number: **38834**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

October 16, 2008

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-207926, filed on August 19, 2003.

In support of this claim, the requisite certified copy of the original foreign application is filed herewith. Applicants request that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. §119 and that the Patent Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

If any fees are required in connection with this paper, please charge Deposit Account No. 50-2866.

Respectfully submitted,

WESTERMAN, HATTORI, DANIELS & ADRIAN, LLP

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Shuji Oshizaki".

Shuji Oshizaki

Agent for Applicants

Registration No. 62,785

Telephone: (202) 822-1100

Facsimile: (202) 822-1111

SY/da

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 8月19日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-207926

パリ条約による外国への出願
用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
号

the country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2003-207926

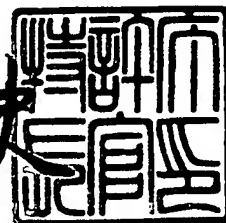
願 人
Applicant(s):

株式会社トクヤマ
日本ゼオン株式会社

2008年10月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

鈴木 隆



【書類名】 特許願

【整理番号】 TTP0308191

【提出日】 平成15年 8月19日

【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

 【氏名】 徳永 伸二

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

 【氏名】 杉村 恒俊

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

 【氏名】 渡辺 一孝

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

 【氏名】 谷田部 修

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 唐渡 毅

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 深堀 隆彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 千野 吉宏

【特許出願人】

【識別番号】 000003182
【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
【代表者】 中原 茂明
【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003584
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカ充填ゴム顆粒体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴムとシリカ粒子との共凝固物の乾燥顆粒体であって、フルイ分け法による平均粒子径（ D_{50} ）が $300\mu\text{m}\sim 3000\mu\text{m}$ であり、かつ、 $D_{50}\pm(D_{50}\times 0.5)$ の範囲に占める顆粒体の重量割合が30重量%以上であることを特徴とするシリカ充填ゴム顆粒体。

【請求項2】 $D_{50}\pm(D_{50}\times 0.5)$ の範囲に占める顆粒体の重量割合が50重量%以上である請求項1記載のシリカ充填ゴム顆粒体。

【請求項3】 $D_{50}\pm(D_{50}\times 0.5)$ の範囲に占める顆粒体の重量割合が80重量%以上であり、粒子が略球状である請求項1記載のシリカ充填ゴム顆粒体。

【請求項4】 請求項1～3記載の何れかに記載のシリカ充填ゴム顆粒体を架橋してなる架橋ゴム。

【請求項5】 含水率30～80重量%であるシリカとゴムとの共凝固物のケーキを、攪拌翼を有する間接加熱式の容器を備えた乾燥機中に供給して、該攪拌翼にてケーキに剪断力を与えながら攪拌し、乾燥することを特徴とするシリカ充填ゴム顆粒体の製造方法。

【請求項6】 ケーキを解碎して乾燥機に供給する請求項5記載のシリカ充填ゴム顆粒体の製造方法。

【請求項7】 攪拌翼と容器壁面との間隙（ t ）を2～50mmとなるように調整する請求項5又は6記載のシリカ充填ゴム顆粒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なシリカ充填ゴム顆粒体及びその新規な製造方法に関する。詳しくは、ゴムとシリカ粒子との共凝固物の乾燥顆粒体よりなるシリカ充填ゴム顆粒体であって、粉立ちが極めて少なく、しかも、取扱い性や混練性も良好なシリカ充填ゴム顆粒体とその工業的に有利な製造方法を提供するものである。

【0002】**【従来の技術】**

カーボンブラックやシリカは、従来からゴムの補強用充填材（以下、単に「充填材」ともいう。）として広く使用されている。かかる充填材のゴムへの配合は、一般的に、バンバリーミキサー、オープンロール、ニーダー等の混練装置を用いて行なう、「乾式法」が広く行なわれている。

【0003】

ところが、上記乾式法では、充填材を充填したゴム組成物を得るためには多大な混練エネルギーと時間とを必要とする。その理由として、スチレン・ブタジエン共重合ゴムやブタジエンゴムなどのゴムの形態が、ベール状の形態であり、混練初期に多大のシェアを必要とし、多量の充填材を混練の困難なかかるゴム中に分散させなければならないということが挙げられる。

【0004】

上記乾式法における混練エネルギーと時間を低減するために、ゴムラテックスと充填材とを適当な割合で混合した後、ゴムラテックス中のゴムの酸や塩などの凝固剤などを用いて凝固させることによって、該凝固したゴム中に充填材を均一に取り込ませる、いわゆる「共凝固」により、充填材を含有したゴム組成物を得る方法が検討されている。

【0005】

シリカを充填材として含有するゴムとの共凝固物を得る方法に関しては、シリカをアルキルトリメチルアンモニウム塩で処理する方法（特許文献1）、シリカをシリル化剤とともにゴムラテックス中に分散させる方法（特許文献2）、シリカを有機ケイ素化合物で処理する方法（特許文献3参照）、シリカをカチオン性高分子で処理する方法（特許文献4参照）などが提案されている。

【0006】

しかし、上記文献においては、得られる共凝固物について、固液分離から乾燥までの具体的方法、及び得られるシリカ充填ゴムの形態についての開示はなく、これらの点において、実用的な提案が要求される。

【0007】

かかる要求に対して、従来のカーボンブラックの共凝固物において一般的な技術として採用されている熱風乾燥後、ボール成形という方法によりシリカとゴムとの共凝固物の乾燥物を得ようとした場合、ゴム中におけるシリカ同士の相互作用が強いために、極めて堅固なブロックとして得られ、かかるブロックは、成形時の破碎、混練が困難であるという問題を有する。

【0 0 0 8】

また、製法的には、シリカは上記したように親水性であるために、得られる共凝固物の含水率が高く、乾燥に長時間を要するため工業的な実施においても問題を有する。

【0 0 0 9】

これらの問題は、シリカがカーボンブラックに対して親水性が極めて高いことに起因するものである。

【0 0 1 0】

一方、シリカとゴムとの共凝固により得られた共凝固物含有液をフィルタープレスまたは遠心分離機で固液分離した後、流動床中で流動乾燥し、粉末状のシリカ充填ゴムを得る方法、さらに、上記固液分離後の共凝固物を成形することによって、ペレット状のシリカ充填ゴムを得る方法が開示されている（特許文献5参照）。

【0 0 1 1】

しかしながら、上記流動乾燥法によって得られた粉末は、平均粒径が $100\mu\text{m}$ 前後と比較的小さく粉塵が発生し易く、また、静電気による装置へ付着、ブロッキング化のために計量ミスが発生するなどの問題を有する。該粉末を成形してペレットにしたものは乾燥後かなり硬くなり、その粒径も通常 $5\text{mm}\sim 10\text{mm}$ と大きいために、混練初期のシェアを低減する効果が小さい。さらにペレットの互着性が強い場合は、保存中にブロッキングし易い。また、製法的にもペレット化するための工程を別途必要とするという問題を有している。

【特許文献1】 米国特許 4 4 8 2 6 5 7 号

【特許文献2】 特開平 1 1 - 2 8 5 6 7 7 号公報

【特許文献3】 特開平 1 0 - 2 3 1 3 8 1 号公報

【特許文献4】特開 2003-113250号公報

【特許文献5】特開 2003-160668号公報

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、ゴムとシリカ粒子との共凝固物が乾燥顆粒体の形態を採ることによって、粉立ちが極めて少なく、しかも、取扱い性や混練性も良好なシリカ充填ゴム顆粒体とその工業的に有利な製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記技術課題を解決すべく鋭意研究を行ってきた。その結果、ゴムラテックスとシリカとを混合、共凝固せしめて得られる共凝固物の特定の含水率よりなるケーキを、特定の乾燥機を用いて該ケーキに剪断力をかけながら乾燥させることによって、従来の共凝固物の乾燥物の形態として実現できなかった顆粒体を得られ、該顆粒体は、その特定の粒度分布を有していることから、粉立ちが殆ど生じず、また、保存中のブロッキングも少なく、しかも、流動性も良好であることにより取扱い性に優れ、また、従来よりゴムの混練に使用される混練装置によって好適に混練作業が実施できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明は、ゴムとシリカ粒子との共凝固物の乾燥顆粒体であって、フルイ分け法による平均粒子径（ D_{50} ）が $300\mu\text{m}\sim 3000\mu\text{m}$ であり、かつ、 $D_{50}\pm(D_{50}\times 0.5)$ の範囲に占める顆粒体の重量割合が30重量%以上であることを特徴とするシリカ充填ゴム顆粒体である。

【0014】

また、本発明は、上記シリカ充填ゴム顆粒体の製造方法を含む、工業的に極めて有利なシリカ充填ゴム顆粒体の製造方法を提供する。

【0015】

即ち、本発明によれば、含水率30～80重量%であるシリカとゴムとの共凝固物のケーキを、攪拌翼を有する間接加熱式の容器を備えた乾燥機中に供給して、該攪拌翼にてケーキに剪断力をかけながら攪拌し、乾燥することを特徴とする

シリカ充填ゴム顆粒体の製造方法をも提供される。

【0016】

特に、上記本発明の製造方法において、共凝固物の含有液を濾過して得られるケーキの含水率を40～80重量%に調整して上記乾燥を実施することにより、粒度が揃い、且つ略球状を成すシリカ充填ゴム顆粒体を得ることができ、かかるシリカ充填ゴム顆粒体は、意匠的にも優れると共に、流動性等の取扱い性、成形時の混練性において、特に優れるものである。

【0017】

ここで、「略球状」とは、真球度0.6以上の形状をいい、該真球度は粒子の長径(D_L)と短径(D_S)との比(D_S/D_L)から求めたものである。

【0018】

【発明の実施の形態】

(ゴム)

本発明で用いられるゴムは、シリカとの共凝固物を得ることが可能なゴムが特に制限無く使用できる。前記ゴムを具体的に例示すると、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ブタジエン・イソprene共重合ゴム、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、スチレン・ブタジエン・イソprene共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合ゴムなどのジエン系ゴム；クロロpreneゴム；ブチルゴム；アクリルゴムなどの合成ゴムや天然ゴムが一般的である。また、これらの合成ゴムにヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシシリル基、アミノ基、エポキシ基等の官能基を導入した変性ゴムも用いることができる。これらのゴムは単独で用いることも、1種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0019】

また、上記ゴムは、伸展油を混合した油展系のゴムも用いることもできる。かかる伸展油としては、ゴム工業において通常使用されるものが使用でき、パラフィン系、芳香族系、ナフテン系の石油系軟化剤、植物系軟化剤、脂肪酸などが挙げられる。石油系軟化剤の場合には、多環芳香族の含有量が3%未満であることが好ましい。この含有量は、IP346の方法(英国のTHE INSTITUTE

UTE PETROLEUMの検査方法)により測定される。

【0020】

本発明で用いられるゴムのムーニー粘度 (ML 1 + 4, 100℃) は、10 ~ 200、好ましくは30 ~ 150の範囲であることが好ましい。

【0021】

本発明のシリカ充填ゴム顆粒体をタイヤ用途に用いる場合には、タイヤの性能を勘案すると、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴムなどのジエン系ゴムを用いることが好適である。

【0022】

(シリカ)

本発明において、シリカは、ゴムに充填材として添加されるシリカが特に制限なく使用される。例えば、珪酸アルカリと鉍酸との中和反応による、所謂、湿式法により製造される沈降シリカ、四塩化珪素を酸水素炎中で燃焼させて得られる乾式シリカ、テトラエメキシシランやテトラエトキシシラン等の珪素のアルコキシドを酸性あるいはアルカリ性の含水有機溶媒中で加水分解することによって得られるゾルーゲル法シリカなどが挙げられる。また、沈降シリカにおいては、湿式法で、鉍酸の一部もしくは代わりに硫酸アルミニウムを用いて中和反応させた金属塩を多く含有した沈降シリカも用いることもできる。これらのシリカは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0023】

これらのシリカのうち、ゴムの補強性、生産性に優れる沈降シリカが本発明において好適である。

【0024】

上記沈降シリカについて、さらに詳細に説明すれば、窒素の吸着法により測定した比表面積 (S_{BET}) は、70 ~ 300 m²/gであるのが好ましく、80 ~ 280 m²/gであるのがより好ましく、90 ~ 260 m²/gであるのが最も好ましい。

【0025】

また、上記シリカのセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) の

吸着により測定した比表面積（ S_{CTAB} ）は、 $60 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、 $70 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのがより好ましく、 $80 \sim 260 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが最も好ましい。

【0026】

さらに、上記シリカのジブチルフタレート吸油量（以下、単に吸油量ともいう）は $100 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のものが好ましく、 $110 \sim 350 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のものがより好ましく、 $120 \sim 300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であるものが最も好ましい。

【0027】

上記した範囲の比表面積、吸油量を有するシリカを用いた場合、得られるシリカ充填ゴム顆粒体及びそれを架橋してなる架橋ゴムの引張強度や耐摩耗性などの補強性が特に良好となる。また、シリカは、上記した範囲内で、異なる比表面積、吸油量を有するシリカを2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0028】

（共凝固物）

本発明において、ゴムとシリカ粒子との共凝固物は、ゴムラテックスとシリカ粒子とを上記適当な割合で混合・分散させ、ゴムラテックス中のゴムを凝固させると同時に、該凝固したゴム中にシリカを取り込ませたものであり、単純な水洗によって両者を分離することはできない程度に凝固しているものである。このことより、ゴム中にシリカが取り込まれているものと推定される。

【0029】

上記共凝固物におけるシリカのゴムに対する割合は、得られるシリカ充填ゴム顆粒体の硬さや架橋ゴムの物性を考慮した場合、上記ゴム100重量部に対し、20～300重量部、好ましくは、30～250重量部、さらに好ましくは、40～200重量部が一般的である。

【0030】

（シリカ充填ゴム顆粒体の特徴）

本発明のシリカ充填ゴム顆粒体の特徴は、その粒度分布にある。即ち、本発明のシリカ充填ゴム顆粒体は、上記共凝固物よりなり、フルイ分け法による平均粒

子径 (D_{50}) が $300\ \mu\text{m} \sim 3000\ \mu\text{m}$ であり、かつ、上記 $D_{50} \pm (D_{50} \times 0.5)$ の範囲に占める顆粒体の重量割合が 30 重量%以上であることを特徴とする。上記平均粒子径 (D_{50}) は、ふるい上重量積算残存率が 50 % となる数値で表される。

【0031】

このような粒度分布を有するゴムとシリカ粒子との共凝固物よりなるシリカ充填ゴム顆粒体は、本発明によって初めて提案されたものであり、従来のペレット状、粉状、或いは、ボール状の共凝固物に比べ、次のような利点を有する。

【0032】

1) ペレット状に対する優位点

本発明のシリカ充填ゴム顆粒体は、流動性が良好であることから搬送が容易となり、また、混練初期のエネルギーを低減できる。

【0033】

2) 粉状に対する優位点

本発明のシリカ充填ゴム顆粒体を用いると、混練の際に粉塵の発生が少なく、また、静電気による装置への付着が少ないことから、自動計量の際の精度が高い。

【0034】

3) ボール状に対する優位点

本発明のシリカ充填ゴム顆粒体を用いると、混練時間及び混練エネルギーを低減できることから、生産性を向上させることができる。

【0035】

即ち、上記共凝固物の平均粒子径が $300\ \mu\text{m}$ 未満である場合は、粉塵が発生し易く、取扱い性、特に作業時の発塵が問題となる。また、該共凝固物の平均粒子径が $3000\ \mu\text{m}$ を超えた場合、流動性の低下、混練初期のエネルギーの低減効果が少ないなどが懸念される。

【0036】

また、上記 $D_{50} \pm (D_{50} \times 0.5)$ の範囲に占める顆粒状乾燥体の重量割合が 30 重量%未満の場合、前記微粉や粗粒の増加により、上述した問題が複合

化して起こる。

【0037】

(シリカ充填ゴム顆粒体の製造方法)

本発明のシリカ充填ゴム顆粒体の製造方法は、特に制限されるものではないが、工業的に有利な製造方法として、シリカとゴムとの共凝固物の含有液をろ過して得られる、含水率30～80重量%のケーキを、攪拌翼を有する間接加熱式の容器を備えた乾燥機中に供給して、該攪拌翼にてケーキを攪拌しながら乾燥する方法が挙げられる。

【0038】

本発明において用いられるシリカとゴムとの共凝固物の含有液は、シリカとゴムラテックスを混合、共凝固せしめて得られる含有液が特に制限無く使用される。上記シリカとゴムとの共凝固物を得る方法については、ゴム中にシリカが均一に取り込まれた共凝固物を得る方法であれば何等制限されず、公知の技術が適用できる。例えば、上記した米国特許4482657号、特開平11-285677号公報、特開平10-231381号公報、特開2003-113250号公報に記載されている方法を用いることができる。即ち、シリカをアルキルトリメチルアンモニウム塩、シリル化剤、有機ケイ素化合物、カチオン性高分子で処理することによって、ゴムとの親和性を向上させたシリカの水性懸濁液とゴムラテックスとを混合し、シリカとゴムを共凝固させる方法等が挙げられる。

【0039】

一般に、上記方法により得られるシリカとゴムとの共凝固物の含有液は、固形分濃度が2～20重量%であり、該含有液中の共凝固物の粒径は50～5000 μm 、特に、80～2000 μm のものが好ましい。以下、シリカとゴムとの共凝固物の含有液について、詳細に説明する。

【0040】

(ゴムラテックス)

本発明の方法で使用されるゴムラテックスは、前記のゴムのラテックスが、特に制限無く使用できる。上記ゴムラテックスは、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤などで安定化されたゴムラテックスを用いることがで

きる。

【0041】

上記ゴムラテックス中のゴムの濃度は、特に限定されず、目的、用途に応じて適宜設定すれば良い。通常は5～80重量%の範囲が好適である。

【0042】

また、上記ゴムラテックスには必要に応じて、老化防止剤を含有してもよい。かかる老化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、オクタデシル-3-(3', 3'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートやスチレン化フェノールなどのフェノール系安定剤、2, 4-ビス(オクチルチオメチル)-6-メチルフェノールなどのイオウ系安定剤、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系安定剤、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのキノリン系安定剤、ヒドロキノン系安定剤、リン系安定剤などが挙げられる。

【0043】

(シリカの水性懸濁液)

本発明の製造方法において、シリカの水性懸濁液を構成するシリカは、前記シリカが特に制限無く使用される。また、上記シリカの水性懸濁液におけるシリカの濃度は、3～30重量%、好ましくは、5～20重量%が適当である。

【0044】

(共凝固)

また、本発明の方法において、ゴムラテックスとシリカの水性懸濁液とを混合して共凝固物を生成せしめる方法は、公知の方法が特に制限なく採用されるが、前記特開2003-113250号公報の方法を用いると、シリカがゴム中に高い確率で取り込まれるため好ましい。

【0045】

即ち、ゴムラテックスとカチオン性高分子を含有するシリカの水性懸濁液とを混合すると同時に、或いは、混合した後に、ゴムラテックス中のゴムをシリカと共凝固させる方法等が推奨される。

【 0 0 4 6 】

特に、アニオン系乳化剤で安定化されたゴムラテックスを用いた場合、カチオン性高分子とアニオン系乳化剤との反応により、ゴムの一部あるいは全部がシリカと共に凝固し、均一にシリカが充填される。

【 0 0 4 7 】

前記アニオン系乳化剤で安定化されたゴムラテックスとシリカとの共凝固は、カチオン性高分子の作用によって完結させることが一般的であるが、必要に応じて、ゴムの凝固を完結させるために、硫酸、燐酸、塩酸などの無機酸；蟻酸、酢酸、酪酸などの有機酸；硫酸アルミニウムなどのルイス酸；などの酸、塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどの塩を用いることができる。

【 0 0 4 8 】

(ケーキの含水率の調整)

本発明のシリカ充填ゴム顆粒体の製造方法において、前述の方法によって得られたシリカとゴムとの共凝固物含有液は、含水率が30～80重量%、好ましくは40～80重量%、さらに好ましくは45～75重量%になるようにろ過、必要により脱水される。即ち、上記ケーキの含水率が30重量%未満であると、ケーキが硬くなりすぎ、解砕が困難となり粒径が大きく、粒度分布の広い顆粒体が生成し易くなる傾向がある。また、ケーキの含水率が80%を超えると、乾燥機内での付着性が増大し、乾燥効率を低下させてしまう。

【 0 0 4 9 】

上記ろ過、脱水の方法は、何等制限無く、公知の装置が利用できる。例えば、スクリーン、遠心分離、デカンター、フィルタープレス等が適応できる。これらのうち、フィルタープレスが、共凝固物含有液の濃度および粒径が変化しても対応可能であると共に、圧搾圧力（脱水）を変えることで任意にケーキ含水率を制御できるという点で好ましい。

【 0 0 5 0 】

上記脱水にフィルタープレスを用いた場合の条件については何等制限されないが、通常、共凝固物含有液は、ポンプにより濾過圧力100～400 kPa Gでフィルタープレスの濾室に供給される。供給するポンプは特に制限されず、公知

のポンプが使用できる。例えば、遠心ポンプ、ダイヤフラムポンプ、モノポンプ等、何れでも良いが、モノポンプが特に好ましい。

【0051】

次に、含水率 30～80 重量%のケーキが得られるように、濾室内に貯められたケーキの圧搾操作を行う。圧搾操作時の圧力は、0～2000 kPaG が好ましく、300～1800 kPaG がより好ましく、500～1400 kPaG が特に好ましい。ただし、ケーキ含水率が上記範囲であれば、圧搾操作を行わなくてもよい。圧搾圧力が 700 kPaG までは圧縮空気が使用できるが、700 kPaG を超えると水圧を利用して圧搾しなければならない。

【0052】

(ケーキの解砕)

本発明において、よりシャープな粒度分布を有する顆粒体を得るためには、乾燥機に供給する前に、ケーキを解砕することが好ましい。特に、含水率が 75% 以下のケーキを乾燥させる場合に解砕は有効である。ケーキの解砕は、特に制限を受けることなく、公知の装置が使用できる。例えば、攪拌式解砕機、軸式解砕機、クラッシャー式解砕機、ボールミル式解砕機等何れでも良いし、場合によっては複数種の解砕機を組み合わせても構わない。また、解砕方法（バッチ式および連続式）、攪拌機の形状、軸の形状・軸の本数・軸の長さ、クラッシャー部の形状、ボールの数や材質等は、解砕可能であれば特に制限を受けない。

【0053】

上記の解砕機の中でも、含水率 30～80% までの広範囲のケーキを解砕することが可能となる攪拌式解砕機と 2 軸スクリー式解砕機を組み合わせた装置が特に好ましい。

【0054】

例えば、フィルタープレスから排出されたケーキを攪拌式解砕機付きホッパーに受入れ、1 次解砕を行う。そのホッパー下部に 2 軸スクリー式解砕機を設置しておけば、そのまま 2 次解砕を行いながら乾燥機への投入が可能となる。特に含水率 30～55% のケーキを解砕する場合は、解砕の最終段階の粒径を好ましくは 5 mm 以下、より好ましくは 3 mm 以下、特に好ましくは 1 mm 以下にした方が乾

燥後の顆粒体をより均一な粒径にすることができる。解砕の最終段階の粒径が5 mmを越えてしまうと不均一な粒径の顆粒体となり易い。また、2軸スクリー式解砕機は、スクリー溝をセルフクリーニングできるため、付着性を有する含水率域にあるケーキに有効である。

【0055】

(乾燥)

本発明において、ケーキあるいはその解砕物の乾燥は、上記ケーキに剪断力をかけることが可能な、攪拌翼を有する間接加熱式容器よりなる乾燥機であれば、特に制限を受けることなく、公知の装置が使用できる。また、乾燥方式はバッチ式あるいは連続式のどちらの方式でも構わず、形状も縦型あるいは横型のどちらでも顆粒体を得ることができる。しかし、生産性を考慮した乾燥プロセスであるならば、方式は連続式、形状は横型が好ましい。また、生産量が少ない場合、乾燥機1基で乾燥を十分完了できるが、生産量が多い場合、2基以上の乾燥機を直列に配列して乾燥させた方が、一般的に生産効率は良い。その場合、最初の乾燥を、攪拌翼を有する間接加熱式容器で行えばよく、その後に設置する乾燥機は何等制限されない。具体的には、同機種あるいは異機種の攪拌翼を有する間接加熱式容器を2機以上配列させてもいいしまた、攪拌翼を有する間接加熱式容器の後に、流動床などの乾燥機を配列させてもよい。

【0056】

更に攪拌翼を有する間接加熱式の乾燥機の具体的な態様について説明する。一般的に、熱媒は容器の外部に設けたジャケットに供給されるが、ジャケット以外の攪拌軸や攪拌翼にも供給した方が、伝熱面積を大きくとることが出来るので好ましい。熱媒としては油、水蒸気、温水等が用いられる。ケーキの供給は、バッチ、間欠、連続のいずれかの方法で行えば良く、公知の供給機によって供給すれば、特に制限は無い。ただし、前述したように解砕機に2軸スクリー式解砕機を用いれば、供給機を省略することが可能となる。

【0057】

前記攪拌に関しては、供給されたケーキあるいはその解砕物に剪断力を掛けながら攪拌し、ケーキを乾燥させる構造の翼形状であれば、特に限定は無く、公知

の攪拌翼を使用することができる。例えば、棒状傾斜翼、平板傾斜翼、ヘリカルリボン翼、アンカー翼、ディスク翼、掻き取り翼等、何れでも良い。また、攪拌軸数に関しても、特に限定は無いが、装置構造を簡素化させる目的から 1～3 軸が好ましい。攪拌翼周速度は、容器内の伝熱面上のケーキを更新させ、伝熱効率を向上させる点から、装置上可能な範囲で速い方が好ましい。具体的には、0.3～10 m/s が好ましく、2～10 m/s がより好ましく、4～10 m/s が特に好ましい。

【0058】

さらに、上記間接加熱式の容器よりなる乾燥機における攪拌翼と容器壁面との間隙 (t) mm は 2～50 mm、好ましくは、5～35 mm となるように調整することが、前記攪拌翼の周速において乾燥機内の共凝固物のケーキにより適度な煎断力を与えることができ好ましく、これによって、粒度分布のより揃った顆粒体を得ることができる。

【0059】

なお、上記乾燥機において、攪拌翼と容器壁面との間隙 (t) が前記範囲となる部分は、顆粒状の形状が形成される部分であればよく、必ずしも乾燥機における全ての部分について、該間隙を上記範囲となるように調整する必要はない。具体的には、顆粒状の形状が形成される乾燥機投入口付近の部分に設ければ良い。

また、乾燥におけるケーキあるいはその解砕物温度は、ゴムの劣化を抑制するために、ジャケット温度あるいはケーキあるいはその解砕物の供給量を調整し、130℃を超えないようにすることが好ましい。また、乾燥機の構造によっては、ジャケットを複数に分割し同温度の熱媒あるいは異温度の熱媒で制御させることにより、より安定に組成物の温度を制御することも可能である。

【0060】

本発明において、ケーキあるいはその解砕物を効率良く乾燥するために、乾燥機内で蒸発した水分が再凝縮しないように、乾燥機内にガスを流通させることが好ましい。流通させるガスとしては空気、窒素、その他不活性ガスが挙げられ、供給ガス温度としては、内部で結露しない温度以上であれば、特に制限は無い。

また、ガスを流す方向としては、特に制限はないが、連続式乾燥法の場合、組成物の出口側から入口側に向けて流す方が好ましい。

【0061】

上記乾燥の際の間接加熱式の容器内圧力は、特に制限はなく、常圧もしくは減圧とすることができる。しかし、減圧下で乾燥させた方が、組成物の温度を低く制御できるため好適である。ただし、減圧下で乾燥操作を行う場合でも、前述したガスを流通させた方が効率的である。

【0062】

本発明のシリカ充填ゴムの乾燥完了は、組成物の含水率が5重量%以下、特に、3重量%以下になった時点が好適である。含水率が5%を超えた組成物は、良好な物性が発現できないばかりか、使用時に悪影響をもたらす可能性がある。

【0063】

乾燥した組成物を乾燥機から排出させる方法として、攪拌による流動もしくは移動を利用した排出が好適である。但し、連続式乾燥の場合、前述した流通ガスをシールしなければならないため、組成物の排出部にロータリーバルブ等を設置し、流通ガスがシールする方法が一般的である。

【0064】

乾燥機からの蒸発水分と流通ガスには、粒径の小さい顆粒体が同伴する場合がありますため、乾燥機出口部に集塵装置を設置する方がより好ましい。集塵装置に関しては、特に限定は無く、公知の装置が使用できる。また、乾燥機から排出される蒸発水分及び流通ガスは、低温の凝縮器を通下させ蒸発水分のみを回収することもできる。この水分中に不純物を含んでいる場合には、適切な排水処理を行えばよい。

【0065】

(その他の添加剤)

本発明の方法によって得られるシリカ充填ゴム顆粒体は、通常、ゴムに対して配合される公知の添加剤を配合してゴム組成物とし、必要に応じて架橋して実用に供される。

【0066】

かかる添加剤としては、例えば、追加の他のゴム；追加の他のシリカ；カーボンブラック、カーボンブラック表面にシリカを担持させたカーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラー、タルク、クレー、炭酸カルシウムなどの充填材；油展油；シランカップリング剤；架橋剤；架橋促進剤；架橋活性化剤；老化防止剤；活性剤；プロセスオイル；可塑剤；滑剤；充填材などの配合剤が挙げられる。また、希釈用のゴムとして前記したゴムを配合することもできる。

【0067】

追加の他のゴムとしては、例えば、エピクロロヒドリンゴムなどのポリエーテルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ウレタンゴム等が挙げられ、要求特性に応じて適宜選択して用いられる。これらの追加の他のゴムは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0068】

上記、シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)テトラスルフィド、ビス(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィドなどや、特開平6-248116号公報に記載される γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィドなどのテトラスルフィド類などを挙げるることができる。混練時のスコーチを避けられるので、シランカップリング剤は、一分子中に含有される硫黄が4個以下のものが好ましい。これらのシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0069】

これらシランカップリング剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。シリカ100重量部に対するシランカップグ剤の配合量は、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.5~15重量部、最も好ましくは1~10重量部である。

【0070】

上記カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどのカーボンブラックが挙げられる。これらの中でも、ファーネスブラックが好ましく、具体的には S A F、I S A F、I S A F-H S、I S A F-L S、I I S A F-H S、H A F、H A F-H S、H A F-L S、F E Fなどが挙げられる。

【0071】

上記カーボンブラックは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。ゴム100重量部に対するカーボンブラックの配合量は、通常150重量部以下であり、カーボンブラックとシリカの合計で20～200重量部が好ましい。

【0072】

上記カーボンブラックのB E T比表面積は、特に限定されないが、好ましくは $30 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $70 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ である。また、上記カーボンブラックの吸油量は、好ましくは $30 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $80 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0073】

架橋剤としては、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、不溶性硫黄、高分散硫黄などの硫黄、一塩化硫黄、二塩化硫黄などのハロゲン化硫黄；ジクミルパーオキサイド、ジー t -ブチルパーオキサイドなどの有機化酸化物；p-キノンジオキシム、p, p-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのキノンジオキシム；トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、4, 4'-メチレンビス-ο-クロロアニリンなどの有機多価アミン化合物；メチロール基をもったアルキルフェノール樹脂；などが挙げられ、これらの中でも硫黄が好ましく、粉末硫黄が特に好ましい。これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0074】

ゴム成分100重量部に対する架橋剤の配合量は、好ましくは0.1～15重

量部、より好ましくは0.3~10重量部、特に好ましくは0.5~5重量部である。架橋剤がこの範囲にある時に、低燃費性、補強性に優れる。

【0075】

架橋促進剤としては、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-ト-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系架橋促進剤；ジフェニルグアニジン、ジオルトトリルグアニジン、オルトトリルビグアニジンなどのグアニジン系架橋促進剤；ジエチルチオウレアなどのチオウレア系架橋促進剤、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾジチアジルスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩などのチアゾール系架橋促進剤；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどのチウラム系架橋促進剤；ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジエチルジチオカルバミン酸系架橋促進剤；イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸系架橋促進剤；などの架橋促進剤があげられる。

【0076】

これらの架橋促進剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられるが、スルフェンアミド系架橋促進剤を含むものが特に好ましい。

【0077】

ゴム成分100重量部に対する架橋促進剤の配合量は、好ましくは0.1~15重量部、より好ましくは0.3~10重量部、特に好ましくは0.5~5重量部である。

【0078】

架橋活性化剤としては、特に限定されないが、ステアリン酸などの高級脂肪酸や酸化亜鉛などを用いることができる。酸化亜鉛としては、表面活性の高い粒度 $5\mu\text{m}$ 以下のものを用いるのが好ましく、粒度が $0.05\sim0.2\mu\text{m}$ の活性亜鉛華や $0.3\sim1\mu\text{m}$ の亜鉛華をあげることができる。また、酸化亜鉛は、アミン系の分散剤や湿潤剤で表面処理したものなどを用いることができる。

【 0 0 7 9 】

これらの架橋活性化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【 0 0 8 0 】

架橋活性化剤の配合割合は、架橋活性化剤の種類により適宜選択される。ゴム成分100重量部に対する高級脂肪酸の配合量は、好ましくは0.05～15重量部、より好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.5～5重量部である。ゴム成分100重量部に対する酸化亜鉛の配合量は、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部、特に好ましくは0.5～3重量部である。

【 0 0 8 1 】

その他の配合剤としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シリコンオイルなどの活性化剤；ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどのカーボンブラック；炭酸カルシウム、タルク、クレーなどの充填材；ワックスなどが挙げられる。

【 0 0 8 2 】

(架橋ゴム)

本発明のシリカ充填ゴム顆粒体を架橋してなる架橋ゴムは、本発明によって得られるシリカ充填ゴム顆粒体に、常法に従って、各成分を混練後、架橋することによって得ることができる。例えば、シリカ充填ゴム顆粒体や他のゴム、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤、充填材とを混練後、その混練物に架橋剤と架橋促進剤を混合して架橋性ゴム組成物とすることができる。シリカ充填ゴム顆粒体や他のゴム、架橋剤と架橋促進剤を除く配合剤、補強材との混練時間は好ましくは30秒～30分である。また、混練温度は、好ましくは80～200℃、より好ましくは100～190℃、特に好ましくは140～180℃の範囲とする。次いで得られた混練物を、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下まで冷却した後に、それと架橋剤および架橋促進剤とを混練する。

【 0 0 8 3 】

本発明において、架橋方法は、特に限定されず、架橋ゴムの性状、大きさなど

に応じて選択すればよい。金型中に架橋性ゴム組成物を充填して加熱することにより成形と同時に架橋してもよく、予め成形しておいた未架橋性ゴム組成物を加熱して架橋しても良い。架橋温度は、好ましくは120～200℃、より好ましくは140～180℃であり、架橋時間は、通常、1～120分程度である。

【0084】

【実施例】

本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。

【0085】

(1) 水性懸濁液中のシリカの平均粒子径、シリカとゴムとの共凝固物の平均粒子径

光散乱回折式の粒度分布測定装置（コールター社製、コールターLS-230）を用いて体積基準中位径を測定し、この値を平均粒子径として採用した。

【0086】

(2) 比表面積

JIS K6220により、BET一点法により求めた。

【0087】

(3) 吸油量

JIS K6220により求めた。

【0088】

(4) 共重合体中のスチレン単位量：JIS K6383（屈折率法）に準じて測定した。

【0089】

(5) シリカ含有率

熱分析装置TG/DTA（セイコー電子工業製TG/DTA320）を用いて、乾燥試料の空気中での熱分解後の残分率及び150℃までの重量減少率を測定し、下記式を用いて算出した。実施例では、ゴム100重量部に対する量（重量部）に換算して記載した。測定条件は、空気中で昇温速度20℃/min、到達

温度 600℃、600℃での保持時間 20 分で行った。

シリカ含有率 (%) = 燃焼残分率 / [100 - (150℃までの重量減少率)] × 100

(6) シリカ充填ゴムの平均粒子径 (D50)、粒度分布指標 (P)

振とうふるい機 (田中化学機械社製) を用いて、適切な大きさの網目のふるい (JIS Z8801) 6 個をセットし、試料 20 g を入れて 5 分間振動した後、各ふるい上の試料重量を測定し、ふるい上のふるい上残存率が重量積算で 50 % となる粒子径 D50 を求めた。

【0090】

また、D50 ± (D50 × 0.5) の範囲に占める顆粒状乾燥体の重量割合 (P) % を算出した。この値が大きいほど粒径が均一であることを示す。

【0091】

(7) 真球度

光学顕微鏡で得られた写真像から、代表的な粒子 20 個を選んで、スケールを用いて粒子像の長径 (D_L) と短径 (D_S) を測定し、その比 (D_s / D_L) の平均値を真球度とした。

【0092】

(8) 300 % モジュラス、引張強度

JIS K6301 の引張応力試験法により測定した。

【0093】

(9) 耐摩耗指数

アクロン式摩耗試験機を用い、予備擦り 1000 回後の重量と本擦り 1000 回後の重量の減量から耐摩耗指数を算出した。耐摩耗指数が大きいほど、耐摩耗性に優れる。

【0094】

(10) 粉塵の発生程度

混練時における粉塵の発生の程度について、下記の評価を行なった。

【0095】

◎ 全くなし

- 僅かに発生
- △ やや多量に発生
- × 多量に発生

(11) 作業性

混練時における労力、シリカ充填ゴムの投入し易さ、食い込み易さの各項目について、下記の評価を行なった。

【0096】

- ◎ 非常に良好
- 良好
- △ やや悪い
- × 著しく悪い

(12) 混練エネルギー

バンバリーミキサー（東洋精機製ラボプラスミル型式100C ミキサータイプB-250）において、混練に要したエネルギーを測定した。

【0097】

（SBRラテックスの製造例）

攪拌機付き耐圧反応器に脱イオン水200部、ロジン酸石鹼1.5部、脂肪酸石鹼2.1部、単量体として1,3-ブタジエン72部、スチレン28部、およびt-ドデシルメルカプタン0.20部を仕込んだ。反応器温度を10℃とし、重合開始剤としてジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.03部、ソディウム・ホルムアルデヒド・スルホキシレート0.04部を、および、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.01部と硫酸第二鉄0.03部とを反応器に添加して重合を開始した。重合転化率が45%に達した時点で、t-ドデシルメルカプタン0.05部を添加して反応を継続させた。重合転化率が70%に達した時点で、ジエチルヒドロキシルアミンを0.05部添加して反応を停止させた。

【0098】

未反応単量体を水蒸気蒸留により除去した後、重合体100部に対して、老化防止剤として、オクタデシル-3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ

フェニル) プロピオネート 0.8 部および 2, 4-ビス (n-オクチルチオメチル) -6-メチルフェノール 0.12 部を 30 重量%乳化水溶液をもって添加し、固形分濃度が 24%の重合体ラテックス (以下、SBR ラテックスという) を得た。

その一部を取り出し、硫酸で pH 3~5 になるように調製しながら、塩化ナトリウムにより、50℃で重合体ラテックスを凝固し、クラム状の重合体を得た。このクラムを 80℃の熱風乾燥機で乾燥し、固形ゴム (以下、固形 SBR という) を得た。得られたゴムのスチレン量は 23.6 重量%でムーニー粘度は 52 であった。上記のようにして得られた固形 SBR は後記の比較例及び実施例に用いた。

【0099】

(シリカの製造例 1)

温度調節機付きの 1 m³ ステンレス製反応容器に珪酸ナトリウム水溶液 (SiO₂ 濃度: 10 g/L、モル比: SiO₂/Na₂O = 3.41) 230 L を投入し、85℃に昇温した。次いで、22%硫酸 73 L と珪酸ナトリウム水溶液 (SiO₂ 濃度: 90 g/L、モル比: SiO₂/Na₂O = 3.41) 440 L を同時に 120 分かけて投入した。10 分間熟成後、22%硫酸 16 L を 15 分かけて投入した。上記反応は反応液温度を 85℃に保持し、反応液を常時攪拌しながら行い、最終的に反応液の pH が 3.2 のシリカスラリーを得た。これをフィルタープレスで水洗、ろ過し、シリカ固形分が 23%のシリカ湿ケーキ (A) を得た。

【0100】

得られたシリカ湿ケーキ (A) の一部を乾燥して得たシリカ粉末 (a) の BET 比表面積 (S_{BET}) は 201 m²/g、であり、CTAB 比表面積 (S_{CTAB}) は 190 m²/g であり、吸油量は 210 ml/100 g であった。

【0101】

上記方法で得られたシリカ湿ケーキ (A) 及び純水を、水性懸濁液中のシリカ固形分濃度が 15%になるように、ホモジナイザーを用いてシリカ湿ケーキを粉碎しながら混合し、次いで、カチオン性高分子 (重量平均分子量が 2 万のポリジ

アリルメチルアンモニウムクロライド) をシリカ固形分 100 重量部に対して 3 重量部となるように混合し、カチオン性高分子含有シリカ水性懸濁液 (I) を得た。水性懸濁液 (I) 中のシリカの粒子径は、 $15\ \mu\text{m}$ であった。

【0102】

(シリカの製造例 2)

温度調節機付きの 1 m^3 ステンレス製反応容器に珪酸ナトリウム水溶液 (SiO₂ 濃度: 10 g/L 、モル比: SiO₂/Na₂O = 3.41) 200 L を投入し、95℃に昇温した。次いで、22%硫酸 77 L と珪酸ナトリウム水溶液 (SiO₂ 濃度: 90 g/L 、モル比: SiO₂/Na₂O = 3.41) 455 L を同時に 140 分かけて投入した。10 分間熟成後、22%硫酸 16 L を 15 分かけて投入した。上記反応は反応液温度を 95℃に保持し、反応液を常時攪拌しながら行い、最終的に反応液の pH が 3.2 のシリカスラリーを得た。これをフィルタープレスで水洗、ろ過し、シリカ固形分が 25% のシリカ湿ケーキ (B) を得た。

【0103】

得られたシリカ湿ケーキ (B) の一部を乾燥して得たシリカ粉末 (b) の BET 比表面積 (S_{BET}) は $121\text{ m}^2/\text{g}$ 、CTAB 比表面積 (S_{CTAB}) は $110\text{ m}^2/\text{g}$ であり、吸油量は $170\text{ ml}/100\text{ g}$ であった。

【0104】

上記方法で得られたシリカ湿ケーキ (B) 及び純水を、水性懸濁液中のシリカ固形分濃度が 15% になるように、ホモジナイザーを用いてシリカ湿ケーキを粉碎しながら混合し、次いで、カチオン性高分子 (重量平均分子量が 2 万のポリジアリルメチルアンモニウムクロライド) をシリカ固形分 100 重量部に対して 3 重量部となるように混合し、カチオン性高分子含有シリカ水性懸濁液 (II) を得た。水性懸濁液 (II) 中のシリカの粒子径は、 $15\ \mu\text{m}$ であった。

【0105】

(シリカとゴムとの共凝固物含有液の製造例 1)

シリカ水性懸濁液 (I) 26.7 kg を純水 90 kg で希釈し 50℃に昇温した。次いで、上記希釈されたシリカ水性懸濁液 (I) に SBR ラテックス 33.

9 k g を攪拌下、添加して、シリカと S B R との共凝固物の含有液 (A) を得た。シリカと S B R との共凝固物の含有液 (A) 中の共凝固物の平均粒子径は、1 0 0 μ m であった。共凝固物の含有液 (A) の一部をろ過、乾燥して得た共凝固物中のシリカ含有量は 4 9 重量部であった。

【0 1 0 6】

(シリカとゴムとの共凝固物含有液の製造例 2)

シリカ水性懸濁液 (I I) 2 6 . 7 k g を純水 9 0 k g で希釈し 5 0 $^{\circ}$ C に昇温した。次いで、上記希釈されたシリカ水性懸濁液に S B R ラテックス 3 3 . 9 k g を攪拌下、添加して、シリカと S B R との共凝固物含有液 (B) を得た。シリカと S B R との共凝固物の含有液 (B) 中の共凝固物の平均粒子径は、8 0 0 μ m であった。共凝固物の含有液 (B) の一部をろ過、乾燥して得た共凝固物中のシリカ含有量は 4 9 重量部であった。

【0 1 0 7】

(シリカとゴムとの共凝固物含有液の製造例 3)

シリカ水性懸濁液 (I) 5 3 . 4 k g を純水 9 0 k g で希釈し 5 0 $^{\circ}$ C に昇温した。次いで、上記希釈されたシリカ水性懸濁液に S B R ラテックス 3 3 . 9 k g を攪拌下、添加して、シリカと S B R との共凝固物含有液 (C) を得た。シリカと S B R との共凝固物の含有液 (C) 中の共凝固物の平均粒子径は、8 0 μ m であった。共凝固物の含有液 (C) の一部をろ過、乾燥して得た共凝固物中のシリカ含有量は 9 8 重量部であった。

【0 1 0 8】

実施例 1

シリカとゴムとの共凝固物含有液 (A) を、ダイヤフラムポンプを使用してフィルタープレスに供給し、濾過圧力 4 0 0 k P a G かけて濾過を行った。次に 7 0 0 k P a G の圧縮空気を使用して圧搾を行った。その結果、ケーキ含水率は 5 1 重量% であった。

【0 1 0 9】

そのケーキを攪拌式解砕機付きホッパーに受入れ 1 次解砕を行い、次いで、その下部に配置した 2 軸スクリー式解砕機を使用し 2 次解砕しながら、乾燥機に

連続供給を行った。2 次解砕時のケーキ解砕物は、そのほとんどが粒径 1 mm 以下であった。

【0 1 1 0】

乾燥機は横型内部攪拌式乾燥機（A）を使用し連続的に乾燥を行った。横型内部攪拌式乾燥機（A）の仕様と乾燥条件を表 1 に記載する。

【0 1 1 1】

得られた顆粒状のシリカ充填ゴム（A）の乾燥直後の温度は 1 1 4 ℃、含水率は 2. 0 重量%であった。シリカ充填ゴム顆粒体（A）の D 5 0、P、真球度を表 3 に示す。

【0 1 1 2】

得られたシリカ充填ゴム顆粒体（A）は、表 2 に示す配合量になるように、シランカップリング剤（K B E - 8 4 6、信越化学工業製）、パラフィンワックス、ステアリン酸、亜鉛華、老化防止剤（ノクラック 6 C：大内新興化学工業社製）を加えて、バンバリーミキサー（東洋精機製ラボプラスミル型式 1 0 0 C ミキサータイプ B - 2 5 0）を用いて 2 分間混練した。

【0 1 1 3】

混練時の粉塵発生の有無、作業性の結果を表 3 に示す。混練終了時の温度は 1 5 0 ℃であった。次いで、加硫促進剤（ノクセラー C Z，大内新興化学工業社製）、及び硫黄を加えて、バンバリーミキサーを用いて、7 0 ℃で 1 分間混練後した。1 6 0 ℃で 1 5 分プレス加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。上記混練に要した混練エネルギー及び物性測定値は、比較例 2 を 1 0 0 とする指数で表した。結果を表 3 に示す。

【0 1 1 4】

実施例 2

シリカとゴムとの共凝固物含有液（C）を、ダイヤフラムポンプを使用してフィルタープレスに供給し、濾過圧力 4 0 0 k P a G かけて濾過を行った。次に 7 0 0 k P a G の圧縮空気を使用して圧搾を行った。その結果、ケーキ含水率は 6 0 重量%であった。

【0 1 1 5】

解砕と乾燥は、実施例 1 と同様に行った。ケーキ解砕物は、そのほとんどが粒径 1 mm 以下であった。得られた顆粒状のシリカ充填ゴム (C) の乾燥直後の温度は 1 0 5 ℃、含水率は 2 . 0 重量%であった。シリカ充填ゴム顆粒体 (C) の D 5 0、P、真球度を表 3 に示す。

【0 1 1 6】

得られたシリカ充填ゴム顆粒体 (C) は、表 2 に示す配合量になるように各種添加剤を配合し、実施例 1 と同様に混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。混練時の粉塵発生の有無、作業性の結果を表 3 に示す。また、上記混練に要した混練エネルギー及び物性測定値は、比較例 2 を 1 0 0 とする指数で表した。結果を表 3 に示す。

【0 1 1 7】

実施例 3

シリカとゴムとの共凝固物含有液 (A) を、ダイヤフラムポンプを使用してフィルタープレスに供給し、濾過圧力 1 0 0 k P a G かけて濾過を行った。次に 2 5 0 k P a G の水圧で圧搾を行った。その結果、ケーキ含水率は 7 2 . 5 重量%であった。

【0 1 1 8】

解砕と乾燥は、実施例 1 と同様に行った。そのケーキは、容易に解砕できるものであり、2 軸スクリー式解砕機のみ使用し乾燥機に連続供給を行った。

【0 1 1 9】

乾燥機として横型内部攪拌式乾燥機 (B) を横型内部攪拌式乾燥機 (A) の後に直列に配置し、連続的に乾燥を行った。横型内部攪拌式乾燥機 (B) の仕様と乾燥条件を表 1 に記載する。

【0 1 2 0】

得られた顆粒状のシリカ充填ゴム (D) の乾燥直後の温度は 1 1 8 ℃、含水率は 0 . 9 重量%であった。シリカ充填ゴム顆粒体 (D) の D 5 0、P、真球度を表 3 に示す。

【0 1 2 1】

得られたシリカ充填ゴム顆粒体 (D) は、表 2 に示す配合量になるように各種

添加剤を配合し、実施例 1 と同様に混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。混練時の粉塵発生の有無、作業性の結果を表 3 に示す。また、上記混練に要した混練エネルギー及び物性測定値は、比較例 2 を 1 0 0 とする指数で表した。結果を表 3 に示す。

【0 1 2 2】

また、本実施例において得られた顆粒状のシリカ充填ゴム（D）の粒子構造を示す光学顕微鏡写真を図 1 に示す。

【0 1 2 3】

実施例 4

シリカとゴムとの共凝固物含有液（A）を、ダイヤフラムポンプを使用してフィルタープレスに供給し、濾過圧力 4 0 0 k P a G かけて濾過を行った。次に、2 4 0 0 k P a G の水压を使用して圧搾を行った。その結果、ケーキ含水率は 3 5 重量％であった。

【0 1 2 4】

解砕と乾燥は、実施例 1 と同様に行った。ケーキが少し硬いため、その解砕物は、粒径が 3 mm を越えたものも見られた。得られた顆粒状のシリカ充填ゴム（E）の乾燥直後の温度は 1 0 5 ℃、含水率は 2 . 0 重量％であった。シリカ充填ゴム（E）の D 5 0、P、真球度を表 3 に示す。

【0 1 2 5】

得られたシリカ充填ゴム顆粒体（E）は、表 2 に示す配合量になるように各種添加剤を配合し、実施例 1 と同様に混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。混練時の粉塵発生の有無、作業性の結果を表 3 に示す。上記混練に要した混練エネルギー及び物性測定値は、比較例 2 を 1 0 0 とする指数で表した。結果を表 3 に示す。

【0 1 2 6】

実施例 5

シリカとゴムとの共凝固物含有液（B）を、ダイヤフラムポンプを使用してフィルタープレスに供給し、濾過圧力 4 0 0 k P a G かけて濾過を行った。次に 7 0 0 k P a G の圧縮空気を使用して圧搾を行った。その結果、ケーキ含水率は 4

5%であった。解砕と乾燥は、実施例1と同様に行った。ケーキ解砕物はそのほとんどが粒径1mm以下であった。

【0127】

得られた顆粒体のシリカ充填ゴム顆粒体(B)の乾燥直後の温度は120℃、含水率は1.0%であった。シリカ充填ゴム顆粒体(B)のD50、P、真球度を表3に示す。

【0128】

得られたシリカ充填ゴム顆粒体(B)は、表2に示す配合量になるように各種添加剤を配合し、実施例1と同様に混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。混練時の粉塵発生の有無、作業性の結果を表4に示す。また、上記混練に要した混練エネルギー及び物性測定値は、比較例3を100とする指数で表した。結果を表4に示す。

【0129】

比較例1

実施例1で用いた含水率51重量%のケーキを熱風循環式の箱型乾燥機にて110℃で5時間乾燥し、塊状のシリカ充填ゴム(F)を得た。得られたシリカ充填ゴム(F)の含水率は0.9%であった。

【0130】

得られたシリカ充填ゴム(F)は、5cm程度になるように粉碎後、表2に示す配合量になるように各種添加剤を配合し、実施例1と同様に混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。混練時の粉塵発生の有無、作業性の結果を表3に示す。上記混練に要した混練エネルギー及び物性測定値は、比較例2を100とする指数で表した。結果を表3に示す。

【0131】

比較例2

表2に示す配合量になるように、固形SBR、実施例1で用いたシリカ湿ケーキを乾燥させたシリカ粉末(a)、シランカップリング剤(KBE-846、信越化学工業製)、パラフィンワックス、ステアリン酸、亜鉛華、老化防止剤(ノクラック6C：大内新興化学工業社製)を加えて、バンバリーミキサー(東洋精

機製ラボプラストミル型式100C ミキサータイプB-250)を用いて2分間混練した。混練時の粉塵発生の有無、作業性の結果を表3に示す。混練終了時の温度は151℃であった。次いで、加硫促進剤(ノクセラーCZ:大内新興化学工業社製)、及び硫黄を加えて、バンバリーミキサーを用いて、70℃で1分間混練後した。160℃で15分プレス加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。比較例2の混練に要した混練エネルギー及び物性測定値を100とする指数で表した。結果を表3に示す。

【0132】

比較例3

比較例2において、シリカ粉末(a)の代わりにシリカ粉末(b)を用いた以外は、比較例2と同様に混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。混練時の粉塵発生の有無、作業性の結果を表4に示す。実施例5との対比において、本比較例の混練に要した混練エネルギー及び物性測定値を100とする指数で表した。

【0133】

【表1】

表1

	単位	乾燥機A	乾燥機B
胴内径	mm	150	400
搅拌軸数	本	1	1
搅拌翼形状	—	平板傾斜翼	ディスク翼
翼と壁の間隙	mm	10	4
熱媒の供給先	—	ジャケット	ジャケット、軸、翼
熱媒の種類	—	水蒸気	水蒸気
搅拌翼周速度	m/s	4	0.53
ジャケット温度	℃	160	130
結露防止ガス	—	空気	空気
結露防止ガス温度	℃	160	130
操作圧力	kPaG	常圧	常圧

【表 2】

表2

	単位	実施例 1、3、4、5 比較例 1	実施例 2	比較例 2、3
シリカ充填ゴム顆粒体	phr	150	100	—
固形SBR	phr	—	50	100
シリカ粉末	phr	—	—	50
シランカップリング剤	phr	4	4	4
パラフィンワックス	phr	1	1	1
ステアリン酸	phr	2	2	2
亜鉛華	phr	4	4	4
老化防止剤	phr	1	1	1
加硫促進剤	phr	1.5	1.5	1.5
硫黄	phr	2	2	2

【表 3】

表3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
D50 (μm)	800	700	1600	2500	—	—
P (重量%)	55	74	85	35	—	—
真球度	0.74	0.75	0.84	0.55	—	—
粉塵の発生有無	◎	◎	◎	○	◎	×
作業性	労力	◎	◎	○	△	△
	投入	◎	◎	○	△	×
	食込み	◎	◎	○	○	×
混練エネルギー	82	84	83	85	96	100
ゴム物性	300%モジュラス	120	118	121	120	100
	引張り強度	116	115	115	118	100
	耐摩耗指数	130	124	128	128	100

【表 4】

表4

	実施例 5	比較例 3
D50 (μm)	800	—
P (重量%)	53	—
真球度	0.68	—
粉塵の発生有無	◎	×
作業性	労力	△
	投入	×
	食込み	×
混練エネルギー	78	100
ゴム物性	300%モジュラス	118
	引張り強度	110
	耐摩耗指数	125

【発明の効果】

以上の説明により理解されるように、本発明のシリカ充填ゴム顆粒体は、粉立ちが極めて少なく、しかも、取扱い性や混練性に優れる。また、得られシリカ充填ゴム顆粒体を架橋した架橋ゴム組成物は、優れた引張り強度、耐摩耗性などの補強性に優れる。

したがって、本発明のシリカ充填ゴム顆粒体は、その特性を生かす各種用途、例えば、トレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部などのタイヤ用部材；ホース、窓枠、ベルト、靴底、防振ゴム、自動車部品、免震ゴムなどのゴム部材；耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂等の樹脂強化ゴム部材；などに利用できる。なかでも、タイヤ用部材として好適であり、低燃費タイヤのタイヤトレッドとして特に好適である。

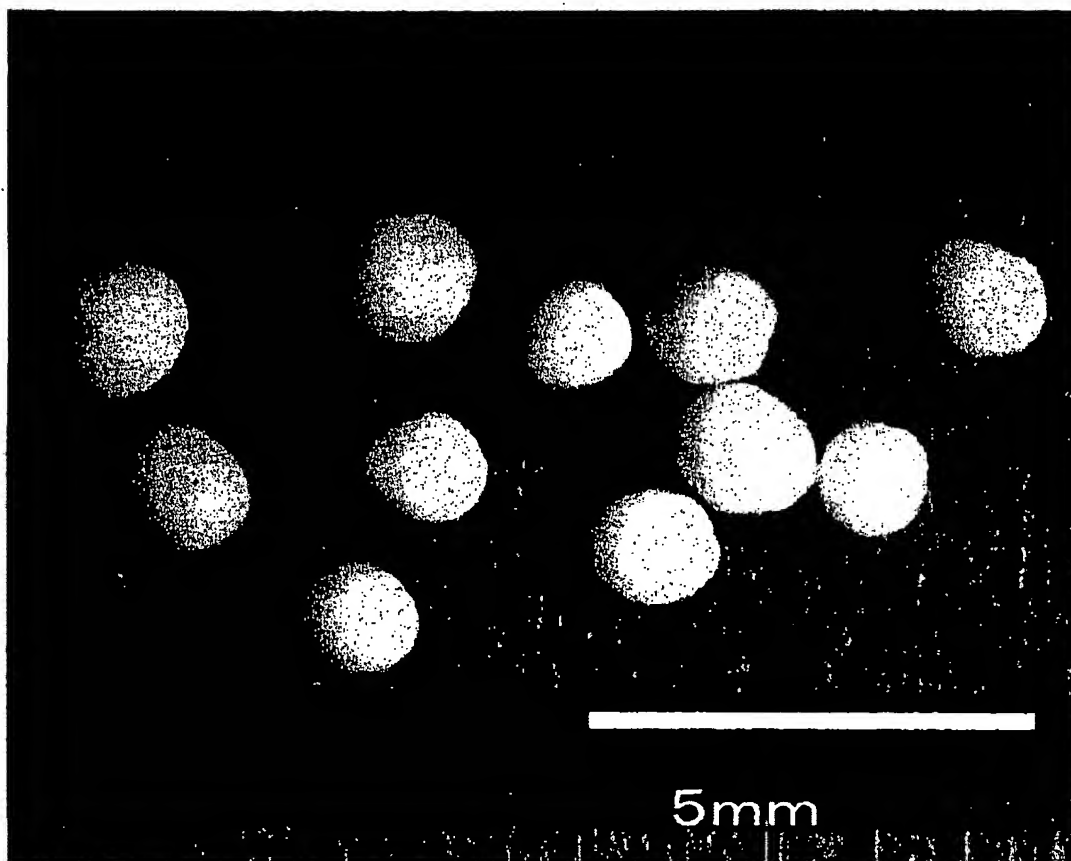
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例4で得られた顆粒状のシリカ充填ゴム（D）の粒子構造を示す光学顕微鏡写真

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゴムとシリカ粒子との共凝固物の乾燥顆粒体よりなるシリカ充填ゴム顆粒体であって、粉立ちが極めて少なく、しかも、取扱い性や混練性も良好なシリカ充填ゴム顆粒体とその工業的に有利な製造方法を提供すること。

【解決手段】 ゴムとシリカ粒子との共凝固物の乾燥顆粒体であって、フルイ分け法による平均粒子径（D 5 0）が $300\ \mu\text{m}$ ～ $3000\ \mu\text{m}$ であり、かつ、 $D50 \pm (D50 \times 0.5)$ の範囲に占める顆粒体の重量割合が 30 重量%以上であることを特徴とするシリカ充填ゴム顆粒体。また、含水率 30 ～ 80 重量%であるシリカとゴムとの共凝固物のケーキを、攪拌翼を有する間接加熱式の容器を備えた乾燥機中に供給して、該攪拌翼にてケーキを攪拌しながら乾燥することを特徴とするシリカ充填ゴム顆粒体の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-207926
【承継人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代表者】 中野 克彦
【譲渡人】
【識別番号】 000003182
【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
【代表者】 中原 茂明
【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 - 3 - 1 渋谷金王ビル 株式会社トクヤマ
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003584
【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 7 9 2 6
受付番号	5 0 3 0 1 5 3 2 1 6 2
書類名	出願人名義変更届
担当官	駒崎 利徳 8 6 4 0
作成日	平成 1 5 年 1 1 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 9月17日

特願 2 0 0 3 - 2 0 7 9 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 8 2]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 2 3 日
[変更理由] 住所変更
住 所 山口県周南市御影町 1 番 1 号
氏 名 株式会社トクヤマ



特願 2 0 0 3 - 2 0 7 9 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
氏 名 日本ゼオン株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 5 年 4 月 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 2 号
氏 名 日本ゼオン株式会社